

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 19120051301893

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

羟基磷灰石/银复合涂层的电化学制备  
和表征

Electrochemical Preparation and Characterization of the  
HAp/Ag Composite Coating

耿 志 旺

指导教师姓名: 林 昌 健 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2 0 0 8 年 6 月

论文答辩时间: 2 0 0 8 年 6 月

学位授予日期: 2 0 0 8 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2008 年 6 月

# **Electrochemical Preparation and Characterization of the HAp/Ag Composite coating**



**A Dissertation Submitted for the Degree of  
Master of Science**

By  
Zhi-wang Geng

This work was carried out under the supervision of

Professor Chang-jian Lin

At

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2008

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密（ ），在年解密后适用本授权书。
2. 不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

# 目录

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	II
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 生物材料简介 .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 医用金属材料 .....	2
1.1.2 医用高分子材料 .....	3
1.1.3 生物陶瓷材料 .....	3
1.1.4 生物医用复合材料 .....	5
<b>1.2 抗菌材料概述 .....</b>	<b>6</b>
1.2.1 抗菌材料的必要性 .....	7
1.2.2 抗菌材料的发展 .....	7
1.2.3 抗菌材料的分类 .....	8
1.2.3.1 有机抗菌剂 .....	8
1.2.3.2 无机抗菌剂 .....	9
<b>1.3 电化学沉积技术 .....</b>	<b>12</b>
1.3.1 阴极沉积 .....	13
1.3.2 阳极电沉积 .....	18
1.3.3 电化学方法制备羟基磷灰石涂层 .....	19
<b>1.4 本工作的研究内容和意义 .....</b>	<b>20</b>
参考文献 .....	22
<b>第二章 实验仪器和方法 .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1. 电化学沉积模式 .....</b>	<b>30</b>
2.1.1 恒电位沉积模式 .....	30
2.1.2 恒电流沉积模式 .....	30
<b>2.2. 扫描电子显微镜(SEM) .....</b>	<b>31</b>
<b>2.3. X射线粉末衍射(XRD) .....</b>	<b>31</b>

2.4. X射线光电子能谱(XPS).....	32
2.5. 电感耦合等离子体质谱 .....	32
2.6. 体外细胞培养实验.....	33
2.6.1 细胞接种与观测.....	33
2.6.2 MTT比色分析法 .....	34
2.7. 粘结—拉伸实验.....	34
2.8. 材料抗菌性能评价.....	35
2.8.1 浸渍法.....	35
2.8.2 平板培养基法 .....	36
参考文献 .....	37
 <b>第三章 复合电沉积法制备羟基磷灰石/银抗菌涂层.....</b>	<b>38</b>
3.1 前言 .....	38
3.2 钛板表面沉积银颗粒.....	39
3.2.1 钛板的预处理.....	39
3.2.2 银离子配位剂的选择.....	39
3.3 复合电沉积HAp/Ag涂层 .....	40
3.3.1 循环伏安法选择复合沉积电位 .....	40
3.3.2 复合电沉积 .....	41
3.3.3 碱热处理 .....	42
3.4 HAp/Ag复合涂层性能表征 .....	42
3.4.1 XRD 和 XPS 表征.....	42
3.4.2 SEM/EDS 表征.....	43
3.4.3 涂层结合力的表征.....	46
3.4.4 抗菌性能测试.....	47
3.4.5 银离子的释放.....	48
3.4.6 MTT比色实验.....	50
3.4.7 细胞培养实验.....	51

3.5 本章小节 .....	52
参考文献 .....	53
 <b>第四章 电化学沉积含纳米银羟基磷灰石抗菌涂层.....</b>	<b>55</b>
4.1 前言 .....	55
4.2 柠檬酸钠还原法制纳米银 .....	56
4.3 电泳沉积银纳米颗粒 .....	56
4.4 电化学沉积羟基磷灰石 .....	58
4.5 抗菌性能的研究.....	60
4.6 不同形状银纳米粒子的合成和抗菌性能的比较 .....	61
4.6.1 六边形银纳米粒子的制备 .....	61
4.6.2 四面体/立方体银纳米粒子的制备.....	61
4.6.3 银纳米粒子的表征 .....	62
4.6.4 不同形状银纳米粒子的抗菌性能考察.....	63
4.7 本章小结 .....	65
参考文献 .....	66
 <b>第五章 结论与展望 .....</b>	<b>67</b>
5.1 主要结论 .....	67
5.2 拟进一步开展的工作 .....	68
 作者在攻读硕士学位期间发表与交流的论文 .....	69
致谢 .....	70

## Contents

<b>Abstract in Chinese .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English. ....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Development of biomaterials .....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Biomedical Metal Materials .....	2
1.1.2 Biomedical Macromolecule Materials .....	3
1.1.3 Bioceramics materials .....	3
1.1.4 Biomedical Composite Materials .....	5
<b>1.2 Introduction of Antibacterial Materials.....</b>	<b>6</b>
1.2.1 Necessity of Antibacterial Material.....	7
1.2.2 Development of Antibacterial Material .....	7
<b>1.2.3 Classification of Antibacterial Materials.....</b>	<b>8</b>
1.2.3.1 Organic Antibacterial reagent.....	8
1.2.3.2 Inorganic Antibacterial reagent.....	9
<b>1.3 Electrochemical depositon techniques .....</b>	<b>12</b>
1.3.1 Cathodic Deposition.....	13
1.3.2 Anodic Deposition .....	18
1.3.3 Electrochemical Preparation of HAp coating.....	19
<b>1.4 Objective and plan of Thesis .....</b>	<b>20</b>
<b>References .....</b>	<b>22</b>
 <b>Chapter 2 Experimental Methods and Instruments.....</b>	 <b>30</b>
<b>2.1. Electrochemical deposition Model .....</b>	<b>30</b>
2.1.1 Static potential Model .....	30
2.1.2 Static current Model.....	30
<b>2.2. Scanning Electron Microscopy(SEM).....</b>	<b>31</b>



<b>2.3. X-ray Diffraction Method (XRD)</b> .....	31
<b>2.4. X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)</b> .....	32
<b>2.5. Inductively Coupled Plasma-Mass spectrum(ICP-MS)</b> .....	32
<b>2.6. Cell Culture in Vitro Test</b> .....	33
2.6.1 Cell Culture and Observation .....	33
2.6.2 MTT Colorimetry .....	34
<b>2.7. Adhesive strength test</b> .....	34
<b>2.8. Assessment of Antibacterial materials</b> .....	35
2.8.1 Soakage Method.....	35
2.8.2 Plate-Culture Method.....	36
<b>References</b> .....	<b>37</b>
 <b>Chapter 3 Electrocodeposition of HAp/Ag Composite Coating</b> .....	<b>38</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	38
<b>3.2 Pre-dpositon of Silver Granules on Titanium</b> .....	39
3.2.1 Pre-treatment for Titanium Plate .....	39
3.2.2 Selection of Coordination to Silver Ion.....	39
<b>3.3 Electrocodepositon for HAp/Ag Coating</b> .....	40
3.3.1 Cyclic Voltammetry Experiment to Select Electrocodeposition Potential .....	40
3.3.2 Electrocodepositon .....	41
3.3.3 Alkali Treatment.....	42
<b>3.4 Characterization of the HAp/Ag Composite Coating</b> .....	42
3.4.1 XRD and XPS Characterization .....	42
3.4.2 SEM/EDS Characterization .....	43
3.4.3 Adhesive Stregnth Test .....	46
3.4.4 Antibacterial test .....	47
3.4.5 Silver Release Detecting.....	48
3.4.6 MTT Colorimetry .....	50
3.4.7 Cell Culture and Observation .....	51

<b>3.5 Summary.....</b>	<b>52</b>
<b>References.....</b>	<b>53</b>
<b>Chapter 4 Electrochemical Deposition of HAp/ nanosilver</b>	
<b>Antibacterial Coating .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2 Preparation of Nanosilver Particles by Sodium Citrate Reduction of</b>	
<b>AgNO<sub>3</sub>.....</b>	<b>56</b>
<b>4.3 Electrophoretic deposition of silver nanoparticles.....</b>	<b>56</b>
<b>4.4 Electrolytic Deposition of HAp .....</b>	<b>58</b>
<b>4.5 Study of Antibacterial property .....</b>	<b>60</b>
<b>4.6 Synthesis and Antibacterial Test of Silver Nanoparticles with Different</b>	
<b>Shapes .....</b>	<b>61</b>
4.6.1 Preparation of hexagon Nanosilver particles .....	61
4.6.2 Tetrahedron/Cube Nanosilver Particles.....	61
4.6.3 Characterization of Nanosilver Particles.....	62
4.6.4 Antibacterial Compare of Silver Nanoparticles with Different Shapes.....	63
<b>4.7 Summary.....</b>	<b>65</b>
<b>References .....</b>	<b>66</b>
<b>Chapter 5 Conclusions and Further Works .....</b>	<b>67</b>
5.1 Conclusions.....	67
5.2 Further Work .....	68
<b>Selected Publications and conferences presentaitons.....</b>	<b>69</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>70</b>

## 摘要

随着生活水平的提高，人们对生物材料的生物活性和安全性有更高的要求。金属钛表面涂覆羟基磷灰石涂层是一种理想的人体硬组织替代材料。羟基磷灰石(HAp)是骨的主要成分，具有骨诱导性，能在手术初期促进伤骨生长愈合。然而，这种生物活性的环境也便于细菌的附着和繁殖，细菌感染仍是目前植入手术失败最主要的原因。高温消毒后 90% 的生物材料仍然带有细菌。银、氧化银及银盐具有广谱和高效的抗菌效果。因此，在金属钛表面沉积 HAp/Ag 复合涂层，有可能获得既有生物活性又具抗菌特性的生物材料，具有重要的临床应用价值。

本文采用复合电沉积法以及其它电化学方法在钛表面沉积 HAp/Ag 涂层，试图发展一种简单易得，涂层结合力强，生物活性高，抗菌特性好的硬组织生物材料。主要研究结果如下：

1. 以KI、AgNO<sub>3</sub>混合液为沉积液，在钛表面电沉积 5-30 μm的银颗粒。以此为基底，以AgNO<sub>3</sub>、KI、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>四组分溶液为电解液，采用复合电沉积法得到磷酸二氢钙(DCPD)/Ag复合涂层。经碱热处理后得到HAp/Ag复合涂层。该涂层与基底结合力达 31.04±4 MPa，较纯HAp涂层结合力(15.05±2 MPa)有明显提高。抗菌试验表明复合涂层抗菌性能高。细胞生物学实验显示HAp/Ag涂层无细胞毒性，细胞在HAp/Ag复合涂层表面生长状态良好。

2. 运用柠檬酸钠还原法得到 5-20 nm银粒子的胶体，用乙醇稀释成系列不同浓度的沉积液在钛板表面电泳沉积纳米银颗粒。在此基底上电化学沉积羟基磷灰石。形貌表征和抗菌性试验表明，涂层中含银量随电泳沉积液中纳米银粒子浓度升高而增加，抗菌性也相应增强。但沉积液中银粒子超过一定浓度时，粒子在钛表面会发生明显团聚，导致抗菌性能降低。据此，初步优化了抗菌效果最佳的复合涂层制备技术，分析了抗菌性变化的原因，认为颗粒团聚后释放Ag<sup>0</sup>的效率降低，导致抗菌性能降低。本文进一步合成了四面体/立方体和六方形银纳米颗粒，比较了它们的抗菌性差异，提出抗菌性能不仅和颗粒大小、表面积大小相关，而且和形状、晶面相关。

**关键词：**羟基磷灰石 钛 银 纳米银 抗菌性

## Abstract

As the increase of life quality, further improvements of bioactivity and safety of the biomaterials are very much demanded. Hydroxyapatite (HAp) coated titanium is an ideal biomaterial commonly used for prosthesis and implants in surgery and orthopaedics. Hydroxyapatite, the main inorganic compound of natural bone, is osteoconductive and able to accelerate bone ingrowth. In addition, it is also selected as an attachment to the surface of implants during the early stages after implantation. Metallic titanium possesses high mechanical strength, excellent corrosion resistance, and good compatibility with bone, however, the bioactive environment on HAp may be also a soil for bacteria to propagate. Infection remains a leading cause of morbidity of injured patients. About 90% of all biomaterials still have bacteria after sterilization. Metallic silver and silver salt own high antibacterial activity. Therefore, the antibacterial hydroxyapatite (HAp)-silver (Ag) composite coating on titanium has been attractive and valuable for clinical application.

In this paper, the electrochemical deposition was employed to deposit a HAp/Ag composite coating on titanium. The experiments were carried out to study the conditions of preparation and properties (especially the antibacterial property) of the composite coating. The main results and progress of this work are listed as following:

1. The 5-30  $\mu\text{m}$  silver granules were pre-deposited on titanium in the electrolyte containing KI and  $\text{AgNO}_3$ . After that, the electrocodeposition was carried out to form a DCPD/Ag coating on the titanium plate with silver granules in the solution containing  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  and KI. The DCPD/Ag composite coating was then transformed to HAp/Ag by the treatment in 2.5 M NaOH at  $75^\circ\text{C}$  for 3 h. The maximum adhesion strength of the composite coating to titanium substrate reached  $31.04 \pm 4$  MPa, which was much stronger than that of the pure HAp coated titanium ( $14.65 \pm 2$  MPa). It is indicated, from the results of the antibacterial tests, that the composite coating has total inhibition to *E. coli* and it is nontoxic compared to the pure hydroxyapatite coating. The SEM images reveal that the osteoblasts attach and

proliferate well on the HAp/Ag coating by cell culture experiments.

2. The 5-20 nm silver nanoparticles were prepared by sodium citrate reduction of  $\text{AgNO}_3$ . The silver sol was diluted to solutions with different Ag concentration by ethanol as the deposit solution. Then the silver nanoparticles were electrophoretic deposited on the top of titanium substrate. Subsequently, hydroxyapatite was electrochemically deposited on the top of silver particles. According to the SEM images and antibacterial tests, it is demonstrated that when the concentration of the electrophoretic solution is higher, more silver particles would be deposited on the surface, and it shows a better antibacterial property. However, the particles may aggregate on titanium greatly when the concentration of silver particles exceeds a critical point, and the antibacterial activity declines. Accordingly, the technique was optimized to prepare the composite biomaterial with high antibacterial property. It is found that the aggregation of the silver nanoparticles may lead to low ability of  $\text{Ag}^0$  release, which is the key factor of antibacterial activity. Furthermore, we synthesized silver nanoparticles with different shapes including tetrahedron/cube and hexagon and compared their antibacterial activity with each other. It is indicated that antibacterial property can be influenced by not only the surface area and size but also the shape of particles.

**Key words:** Hydroxyapatite, Silver, Nanosilver, Antibacterial

## 第一章 绪论

### 1.1 生物材料简介

生物材料又称为生物医用材料，是一类具有特殊性能、特种功能，用于人工器官、外科修复、理疗康复、诊断、检查、治疗疾患等医疗、保健领域，而对人体组织、血液不致产生不良影响的材料[1,2]。生物医用材料本身不是药物，其治疗途径是以与生物机体直接结合和相互作用为基本特征，用以诊断、治疗或替换机体中的组织、器官或增进其功能。生物医用材料也是科技工作者长期以来一直不懈地研制和开发的适合于人体器官使用的各种功能材料。

生物材料的研究既是目前的热点，也是一个古老的话题[3]。早在公元前3500年，古埃及人和中国人等就利用棉花纤维、马鬃做缝合线，用柳树和象牙修复失牙；2000多年前的古罗马人和中国人用黄金来修补牙齿；玻璃义眼和木制的假牙也曾被普遍应用；1775年，有采用金属固定体内骨折的记载；20世纪，高分子、新型金属与陶瓷材料的发展为生物医学材料研究与应用提供了新的机会。目前除了脑组织和大多数内分泌器官外，从骨骼到牙齿、内脏到皮肤以及血液到五官都可以用人工材料和器官来替代。

而人工植骨材料，即人体硬组织（骨骼、牙齿等）替代材料的正式发展要从1938年Wiles将假体嵌入骨髓腔中，用螺钉固定到骨上，实现了第一例全髋关节置换术开始[4]。但早期的机械固定引起的界面刚度不足以及在骨内的应力集中，容易导致松动。20年后，Charnley采用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）作为一种黏合剂把假体固定到骨上，将应力更好的传递到骨，减轻了疼痛，并延长了人工植入体的使用时间，使骨关节外科有了飞跃性的发展，进入了使用复合材料的全新阶段。

由于人工植骨材料在使用过程中与人体生理环境相接触，为了获得各部分之间良好的界面结合和应力传递，需尽量实现界面的完整性。而应力的分布、组织的塑建及再塑建、组织对植入材料的反应、手术时的创伤、以及由于功能性负载导致的骨与植入体之间的相对活动等都将影响界面的完整性。因此，人工植入技术是非常复杂和多学科交叉的，涉及到化学、物理学、高分子化学、高分子物理学、无机材料学、金属材料学、生物化学、生物物理学、生理学、解剖学、

病理学、基础与临床医学、药理学、制剂学等，为了达到满意的临床效果，还涉及到许多新的工程学和管理学。并且，各方面都不应作为单独的设计参数来对待，必须把它们放在一起综合考虑[5]。因此，与其它材料相比，植骨生物材料还必须具备某些特性。

一般来说，人工植骨材料需满足如下基本要求[6]：

- (1) 尽可能小的人体排异性，即植入人体后，无不良刺激、无过敏、不引起感染等症状。
- (2) 足够的强度和韧性。
- (3) 稳定的理化特性。
- (4) 优良的生物活性。

生物材料的分类方法很多，按不同的标准可以分为不同的类型。按应用，生物材料可分为可降解与吸收材料、组织工程材料与人工器官、控制释放材料、仿生智能材料等。生物医用材料按其材料组成和性质，主要可分为：医用金属材料，医用高分子材料，生物陶瓷材料和生物医学复合材料等。金属、陶瓷、高分子及其复合材料是应用最为广泛的生物医用材料。下面简单介绍一下医用金属材料，医用高分子材料，生物陶瓷材料和生物医学复合材料：

### 1.1.1 医用金属材料

医用金属材料属生物惰性材料，是指可用作生物医用材料的金属或合金，主要适用于人体硬组织的修复和置换。1963年Venable等人成功应用合金作为内固定器具，确立了金属植入体在医学上的地位。这类材料具有高的机械强度和抗疲劳性能，适用于修复置换人体硬组织，是临床应用最广泛的承力植入材料。由于材料学和生理环境的特殊要求，医用金属材料除应具有良好的力学性能和相关的物理性质外，还必须具有优良的抗腐蚀性和生物相容性[7]。金属材料植入前通过与周围环境中的氧气发生反应而生成一层惰性的氧化层，使材料的化学稳定性提高，可以在一定程度上防止腐蚀反应的发生。目前，已用于临床的金属材料主要有不锈钢材料、钴基合金材料和钛及其合金材料三大类，还有形状记忆合金、贵金属以及纯金属钽、铌、锆等，主要用于硬组织修复和替换，广泛应用于牙科填充、人工关节、人工心脏等。

钛及其合金比重小、强度大，能够满足医用“轻量化”的要求，弹性模量与人骨和牙等硬组织接近，易被人体接受。钛导热性差、磁化率低，从而避免了植入后对周围组织的冷热刺激而产生不良影响。实验证明钛及其合金耐蚀性和抗疲劳性能均优于不锈钢和钴基合金，组织反应轻微。钛化学性质活泼，在空气中极易形成一层稳定而致密、厚约5-10 nm的氧化钛薄膜，具有极好的耐腐蚀性，能与体液长期接触后依然保持稳定[8]。由于其在体液中溶解度较低，且溶解产物接近惰性，植入体内后，能使骨逐渐生长并最终与钛结合，在医用中表现出了良好的生物学特性，使其生物相容性在金属材料中最为优越，被认为是目前最理想的、最有应用前景的生物医用金属材料。医用金属材料在临床中的应用主要存在的问题是由生理环境造成金属腐蚀的离子向周围组织扩散及植入材料自身性质的蜕变，前者可能导致毒副作用，后者可能导致植入的失败。因此，对金属材料进行表面改性是非常必要的。

### 1.1.2 医用高分子材料

高分子材料和生物体有着极其相似的化学结构，而且来源丰富，是用途最为广泛的一类生物材料[9-12]。其发展更是历史悠久，从古埃及人用来缝合伤口的棉线、马鬃，墨西哥印第安人用来修补受伤颅骨の木片，到古中国、埃及墓葬中的假手、假鼻、假耳等假体等；一直到20世纪50年代高分子工业发展以后，高分子材料开始广泛用于医学领域[13-15]。70年代以后，生物医学工程、材料科学和生物技术的发展，促进了医用高分子材料和其医疗装置的迅速发展，生物医用高分子材料开始在生物医用材料领域中占有绝对优势，被广泛用于人体植入材料、牙体材料、包覆材料、矫形器件、补缺材料以及体外循环设备的材料[16]。高分子也是复合材料中常用的基体材料，尤其是医用高分子与生物陶瓷材料的复合材料。生物医用高分子材料常根据其稳定性分为生物降解型医用高分子材料和不可降解型生物医用高分子材料[17,18]。

### 1.1.3 生物陶瓷材料

与传统的陶瓷定义不同，人们将单晶体、非晶体的生物玻璃，涂层材料，无机与金属、无机与有机、无机与生物材料的复合体也都称之为生物陶瓷[19,20]。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库